



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0125435

(43) 공개일자 2022년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/75 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)

C25B 1/30 (2006.01) C25B 11/073 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01D 53/75 (2013.01)

B01D 53/0407 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0029225

(22) 출원일자 2021년03월05일

심사청구일자 2021년03월05일

기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인

송실대학교산학협력단

서울특별시 동작구 상도로 369 (상도동)

주식회사 보아스에너지

서울특별시 금천구 가산디지털2로 165, 1203호(가산동, 백상스타타워2차)

(뒷면에 계속)

(72) 발명자

박경원

서울특별시 송파구 송이로21길 32-21, 3동 302호
(가락동, 삼익빌라)

한상범

서울특별시 금천구 시흥대로57길 19-93, 301호(시흥동, 백운인베스트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

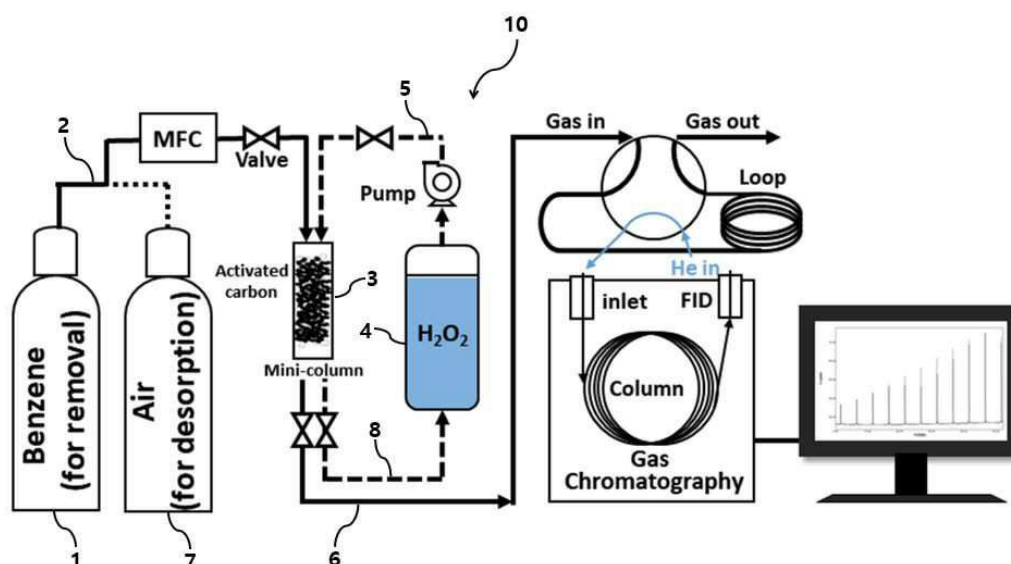
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 석탄계 활성탄과 과산화수소를 이용한 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템

(57) 요약

본 발명은 석탄계 활성탄과 과산화수소를 이용한 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템에 관한 것으로, 상기 시스템은 석탄계 활성탄에서 VOCs를 흡착시키고, 여기에 자체적으로 생산되는 산화제인 과산화수소를 도입하여 흡착된 VOCs를 산화, 제거할 수 있으며, 이와 동시에 활성탄을 재생하여 사용될 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C25B 1/30 (2021.01)

C25B 11/073 (2021.01)

B01D 2253/102 (2013.01)

B01D 2257/708 (2013.01)

B01D 2259/40083 (2013.01)

(71) 출원인

주식회사 렉소엔지니어링

서울특별시 강서구 초원로 35, 3층 (방화동, 유성빌딩)

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

모용환

인천광역시 부평구 굴포로 105, 110동 1303호(삼산동, 삼산타운1단지아파트)

이용수

경기도 부천시 중동로 108, 110동 1204호(중동, 펠리스카운티)

박덕혜

서울특별시 동작구 상도로 396, 403호(상도동)

이우준

경기도 광주시 곤지암읍 평촌길 20, 101동 911호(킴스빌리지아파트)

이학주

서울특별시 동작구 상도로53길 8, 316동 1502호(상도동, 래미안상도3차아파트)

이슬기

서울특별시 서초구 서초대로 17, 413호(방배동, 방배대우디오빌)

곽정필

서울특별시 강서구 강서로 348, 106동 1301호(내발산동, 우장산힐스테이트)

박정순

서울특별시 영등포구 당산로42길 16, 513동 1001호(당산동4가, 당산현대5차아파트)

조경숙

서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 이화여자대학교 공과대학 환경공학과 신공학관 656호(대현동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104220
과제번호	2017M1A2A2086648
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	전기화학적 저온산화법을 이용한 VOCs 저감기술개발
기 여 율	70/100
과제수행기관명	승실대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.20 ~ 2021.01.19

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345321163
과제번호	2020R1A6A1A03044977
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	안전보건융합기술연구소
기 여 율	30/100
과제수행기관명	승실대학교 산학협력단
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

휘발성 유기 화합물 발생원;

공기 발생원;

상기 휘발성 유기 화합물 발생원으로부터 배출되는 휘발성 유기 화합물을 포함하는 배출가스 및 상기 공기발생원으로부터 배출되는 공기를 이동시키는 배출관;

상기 배출관에 연결되며, 상기 배출관을 통하여 공급되는 배출가스에서 상기 휘발성 유기 화합물을 흡착시키는 활성탄을 포함하는 반응기;

과산화수소 발생기;

상기 과산화수소 발생기로부터 생성되는 과산화수소를 상기 반응기로 이동시키는 이동관; 및

상기 반응기에서 생성되는 배출가스를 외부로 배출시키는 토출관; 을 구비하되,

상기 활성탄은 철을 포함하는 석탄계 활성탄인 것을 특징으로 하는 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 과산화수소 발생기는,

물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하는 애노드(anode);

상기 애노드와 대면하여 배치되고 과산화수소를 배출하는 캐소드(cathode); 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 수소 이온을 통과시키는 양이온 교환막을 포함하고,

상기 애노드와 상기 캐소드는 금(Au), 팔라듐(Pd), SUS(Steel Use Stainless) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택되는 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 반응기 및 상기 과산화수소 발생기와 연결되며, 상기 활성탄에 포함된 철과 과산화수소의 펜톤(fenton) 반응에 의해 생성된 물을 이동시키는 물 재생관을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 반응기에서 휘발성 유기 화합물이 활성탄에 흡착된 후,

상기 이동관을 통하여 공급되는 과산화수소에 의해 활성탄이 재생되는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 재생은 활성탄에 포함된 철과 과산화수소의 펜톤(fenton) 반응에 의해 휘발성 유기 화합물을 분해(decomposition)시켜 분해물을 생성시킨 후,

상기 반응기에 공기발생원으로부터 배출되는 공기를 주입하여 상기 분해물을 탈착시키는 것을 포함하는 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 공급되는 과산화수소는 0.01 내지 0.1% 농도인 것을 특징으로 하는 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 활성탄이 재생될수록 활성탄의 비표면이 증가되는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 석탄계 활성탄과 과산화수소를 이용한 휘발성 유기 화합물(VOCs) 분해 순환 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 대기 중으로 쉽게 휘발되는 탄화수소화합물질의 통칭이다. 이들 물질은 저 농도에서도 악취를 풍기며 피부접촉이나 흡입시 암을 유발하는 인체에 직접적으로 유해한 물질이다. 따라서 휘발성유기화합물의 관리는 국내뿐만 아니라 세계 각국에서 많은 관심을 기울이고 있다.

[0003] 휘발성유기화합물의 주요 배출원은 유기용제 사용시설로써 전체 배출량의 60% 이상을 차지하고 있으며, 유기용제 사용시설에는 도장시설, 세정시설, 세탁시설, 기타 유기용제 사용시설 등이 있다. 특히, 유기용제 건조시설의 경우, 유기용제 건조과정에서 다량의 휘발성 유기화합물이 발생하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 배출원에서 발생하는 휘발성유기화합물의 적절한 제어기술의 확보가 시급한 실정이다.

[0004] 도장시설에서 발생하는 휘발성유기화합물을 제어하는 대표적인 기술로써 흡착법이 있다. 흡착법은 타기술 대비하여 적용성이 넓고, 비용 및 운전관리가 용이하여 널리 이용되고 있다. 흡착법에서는 흡착공정과 탈착공정을 반복하며 대상가스에서 휘발성유기화합물을 제어한다.

[0005] 도 1은 흡착법을 이용하는 종래기술에 따른 VOC 처리 설비에 대한 개략도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 종래 기술에 따른 VOC 처리설비(10)는, 휘발성유기화합물 발생원(1)으로부터 배출되는 휘발성유기화합물을 포함하는 배출가스를 이동시키는 배출관(2)과, 상기 배출관(2)의 하류 단부에 연결되며 상기 배출관(2)을 통하여 공급된 배출가스에서 상기 휘발성유기화합물을 흡착법으로 제거하는 흡착탑(3)과, 상기 흡착탑(3)을 통과한 배출가스를 상기 VOC 처리설비(1)의 외부로 배출하는 토출관(4)과, 상기 토출관(4) 상에 설치되어 상기 배출가스를 상기 토출관 쪽으로 강제 유동시키는 송풍팬을 포함한다.

[0006] 이러한 종래기술에 따른 VOC 처리설비는 기설정된 횟수 또는 기설정된 기간 동안 흡착공정을 진행하는 경우 흡착탑의 VOC 흡착성능이 포화되어 더이상 VOC 흡착성능을 발휘하지 못하게 된다. 이때 상기 종래기술에 따른 VOC 처리설비는 포화된 흡착탑에 대해서는 흡착공정을 중단한 후, 포화된 흡착탑 내의 흡착제를 분리하여 수거하고, 새로운 재생 흡착제로 교체하여 흡착과정을 재가동시키도록 운영하고 있는 실정이다.

[0007] 따라서, 별도의 흡착제 교체 과정 없이 VOC 처리설비 자체적으로 흡착제를 재생시킬 수 있으며, 흡착제의 흡착능력 또한 증가시킬 수 있는 VOC 처리 시스템 기술이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개특허 제10-2002-0006646호(2002.01.24. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 별도의 흡착제 교체 과정 없이 VOC 처리설비 자체적으로 흡착제를 재생시킬 수 있으며, 흡착제의 흡착능력 또한 증가시킬 수 있는 VOC 처리 시스템을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 휘발성 유기 화합물 발생원; 공기 발생원; 상기 휘발성 유기 화합물 발생원으로부터 배출되는 휘발성 유기 화합물을 포함하는 배출가스 및 상기 공기발생원으로부터 배출되는 공기를 이동시키는 배출관; 상기 배출관에 연결되며, 상기 배출관을 통하여 공급되는 배출가스에서 상기 휘발성 유기 화합물을 흡착시키는 활성탄을 포함하는 반응기; 과산화수소 발생기; 상기 과산화수소 발생기로부터 생성되는 과산화수소를 상기 반응기로 이동시키는 이동관; 및 상기 반응기에서 생성되는 배출가스를 외부로 배출시키는 토출관; 을 구비하되, 상기 활성탄은 철을 포함하는 석탄계 활성탄인 것을 특징으로 하는 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따른 석탄계 활성탄과 과산화수소를 이용한 휘발성 유기 화합물(VOCs)의 분해 순환 시스템은 석탄계 활성탄에서 VOCs를 흡착시키고, 여기에 자체적으로 생산되는 산화제인 과산화수소를 도입하여 흡착된 VOCs를 산화, 제거할 수 있으며, 이와 동시에 활성탄을 재생하여 사용될 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 석탄계 활성탄을 과산화수소로 재생시켰을 때, 활성탄에 포함된 철에 의해 과산화수소와의 Fenton 반응을 일으켜, 라디칼 종인 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ 를 생성하여 벤젠 등과 같은 휘발성 유기 화합물을 더 효과적으로 산화시킬 수 있으며, Fenton 반응을 통해 생성된 물은 다시 과산화수소 생성에 이용되어 재생될 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 석탄계 활성탄을 과산화수소로 재생시켰을 때, 활성탄의 비표면적이 향상되어 활성탄이 재생될수록 벤젠의 흡착능 또한 향상될 수 있는 효과가 있다.
- [0014] 또한, 자체적으로 생산한 산화제를 이용하여 흡착제를 재생시키기 때문에 해당 시스템의 설치 이후 전기에너지 공급 및 산화제 생성을 위한 물 공급만 있다면, 별도의 흡착제 교체 및 산화제 보충 작업이 필요하지 않다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 종래 VOC 처리 설비를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 석탄계 활성탄과 과산화수소를 이용한 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 PEM 수전해 장치를 이용한 과산화수소 발생을 나타낸 개략도이다.
- 도 4는 활성탄 샘플의 기체 벤젠 흡착량을 나타낸 도면이다(물과 H_2O_2 를 투입하기 전 120 분 동안 기체 벤젠의 최대 흡착 능력을 관찰함).
- 도 5는 1주기 동안 과산화수소 존재에 활성탄의 기체 벤젠 흡착량을 나타낸 도면이다(포화 전에 벤젠을 흡착한 다음 충분히 탈착하여 탈착량을 계산함).
- 도 6은 사이클링 중 DI water 및 H_2O_2 용액으로 처리한 후 활성탄 샘플에 대한 기체 벤젠 흡착 비교를 나타낸 도면이다.
- 도 7은 사이클링 중 DI water 및 H_2O_2 용액으로 처리한 후 활성탄 샘플의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 8은 사이클링하는 동안 DI water 및 H_2O_2 용액으로 처리한 후 활성탄 샘플의 (a) 넓은 범위 및 (b) 벤젠의 끓는점 근처에서의 TGA 곡선을 나타낸 도면이다.
- 도 9는 사이클링 동안 DI water 및 H_2O_2 용액으로 처리하기 전후의 활성탄 샘플의 (a) C 1s 및 (b) Fe 2p XPS

스펙트럼을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0018] 본 발명자들은 공기 중에 무분별하게 방출되고 있는 휘발성 유기 화합물(VOCs)이나 유해물질을 제거하기 위해 석탄계 활성탄과 과산화수소를 이용한 VOCs의 분해 순환 시스템을 개발하였다. 상기 시스템은 석탄계 활성탄에서 VOCs를 흡착시키고, 여기에 자체적으로 생산되는 산화제인 과산화수소를 도입하여 흡착된 VOCs를 산화, 제거할 수 있으며, 이와 동시에 활성탄을 재생하여 사용될 수 있다. 또한, 상기 석탄계 활성탄을 과산화수소로 재생시켰을 때, 활성탄에 포함된 철에 의해 과산화수소와의 Fenton 반응을 일으켜, 라디칼 종인 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ 를 생성하여 벤젠과 같은 휘발성 유기 화합물을 더 효과적으로 산화시킬 수 있으며, Fenton 반응을 통해 생성된 물은 다시 과산화수소 생성에 이용되어 재생될 수 있고, 활성탄의 비표면적을 향상시켜 활성탄을 재사용할수록 벤젠의 흡착능 또한 향상될 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0021] 본 발명은 휘발성 유기 화합물 발생원(1); 공기 발생원(7); 상기 휘발성 유기 화합물 발생원으로부터 배출되는 휘발성 유기 화합물을 포함하는 배출가스 및 상기 공기발생원으로부터 배출되는 공기를 이동시키는 배출관(2); 상기 배출관에 연결되며, 상기 배출관을 통하여 공급되는 배출가스에서 상기 휘발성 유기 화합물을 흡착시키는 활성탄을 포함하는 반응기(3); 과산화수소 발생기(4); 상기 과산화수소 발생기로부터 생성되는 과산화수소를 상기 반응기로 이동시키는 이동관(5); 및 상기 반응기에서 생성되는 배출가스를 외부로 배출시키는 토출관(6);을 구비하되, 상기 활성탄은 철을 포함하는 석탄계 활성탄인 것을 특징으로 하는 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템(10)을 제공한다.
- [0022] 이때, 상기 과산화수소 발생기는 물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하는 애노드(anode); 상기 애노드와 대면하여 배치되고 과산화수소를 배출하는 캐소드(cathode); 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 수소 이온을 통과시키는 양이온 교환막(Nafion)을 포함하고, 상기 애노드와 상기 캐소드는 금(Au), 팔라듐(Pd), SUS(Steel Use Stainless) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택되는 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 상기 촉매는 SUS(Steel Use Stainless) 또는 Ni일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Anode 에서 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2$ (산소발생반응; OER)와 같은 발생이 일어나며, Cathode에서 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (산소완원반응; ORR)와 같은 발생이 일어나는 2 전자 산화환원 반응으로, 과산화수소를 발생시킬 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 반응기 및 상기 과산화수소 발생기와 연결되며, 상기 활성탄에 포함된 철과 과산화수소의 펜톤(fenton) 반응에 의해 생성된 물을 이동시키는 물 재생관을 더 포함하여, 하기와 같이 자연적인 Fe을 함유하는 활성탄을 H_2O_2 용액으로 처리하는 동안 Fenton 반응(eqn (1) - (3))을 통해 생성되는 물을 상기 과산화수소 발생기에 이용될 수 있다.
- [0025] $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ (1)
- [0026] $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH} + \text{H}^+$ (2)
- [0027] $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$ (3)
- [0029] 또한, 본 발명은 휘발성 유기 화합물 발생원으로부터 배출되는 휘발성 유기 화합물을 배출관을 통해 반응기로 이동시키고, 상기 반응기에서 휘발성 유기 화합물이 활성탄에 흡착된 후, 상기 과산화수소발생기로부터 생성되는 과산화수소를 이동관을 통하여 공급하여 활성탄을 재생할 수 있다.
- [0030] 이때, 상기 활성탄 재생은 활성탄에 포함된 철과 과산화수소의 펜톤(fenton) 반응에 의해 생성되는 라디칼 종인

$\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ 에 의해 휘발성 유기 화합물을 분해(decomposition)시켜 분해물을 생성시킨 후, 상기 반응기에 공기발생원으로부터 배출되는 공기를 주입하여 상기 분해물을 탈착시킬 수 있다.

[0031] 이때, 상기 공급되는 과산화수소는 0.01 내지 0.1% 농도이며, 바람직하게는 0.03% 농도이며, pH는 6.5일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 또한, 상기 활성탄이 재생될수록 활성탄의 비표면이 오히려 증가되며, 이에 따라 벤젠의 흡착능 또한 향상될 수 있다.

[0034] 본 발명자들은 (1) 기체 벤젠을 반응기에 채워진 Fe 함유 활성탄 샘플에 완전히 흡착시키고, (2) 다양한 용액(DI water과 저농도 H_2O_2 용액(0.03 %, pH 6.5), 고농도 H_2O_2 용액(30 %, pH 2.5))을 반응기에 삽입하여 벤젠 분자를 산화시켰다. 벤젠 분해를 위해 중간체를 분석하고, 가스 크로마토그래피-질량 분석(GC-MS)을 사용하여 비교하였다. 마지막으로 산화 과정 후, (3) 활성탄 샘플을 공기로 건조시켰다. 상기 (1)에서 (3)까지의 단계는 "1 사이클"로 표시하였으며, DI water와 저농도 및 고농도의 H_2O_2 용액을 산화제로 사용하여 3 회 사이클을 수행하였다.

[0036] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0038] <참고예> 실험재료

[0039] VOC의 흡착제로는 펠렛형 분말(직경=4mm, 길이=10mm)의 석탄 활성탄(AC, SGP-100, 삼천리)을 사용하였다. 미니 컬럼(내경 : 6mm, 길이 : 100mm)에 적용하기 위해 활성탄 분말을 절단하고, 체 셰이커를 사용하여 10-14 메쉬(1.4-2.0 mm)로 수집했다. 수집된 활성탄 분말을 DI water로 여러 번 세척하여 불순물을 제거한 후, 105℃ 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다. 건조 후, 세척된 활성탄에 의한 물의 흡착을 방지하기 위해 샘플을 데시케이터(desicator)에 보관했다.

[0041] <실시예 1> 전기화학 과산화수소 발생기

[0042] 전극에 1.3 V 이상의 전압을 가해 물을 분해하여 과산화수소(H_2O_2)를 발생시키는 장치이다. 전통적인 촉매(대표적으로 백금)를 이용할 경우 4 전자 반응이 일어나 수소와 산소 기체를 발생시키게 된다. 그러나 2 전자 반응이 일어나는 귀금속 촉매(Au, Pd, Ir 등)나 Metal Electrode(Steel Use Stainless(SUS), Nickel(Ni) 등)을 이용하면, 반응 중간체인 과산화수소가 발생하게 된다. 이러한 현상을 이용하여 전기화학반응을 통해 과산화수소를 자체적으로 생산하였다.

[0043] 본 발명에서는 귀금속 촉매로 초기비용 및 설치 비용을 최소화하기 위해 Metal Electrode(SUS, Ni 등) 활용하였으며, PEM 전기분해장치(electrolyser)를 활용하여 과산화수소를 발생시켰다(도 3). Anode 에서 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2$ 와 같은 발생이 일어나며, 양이온교환막(PEM, Nafion)을 통해 H^+ 이 Anode에서 Cathode로 통과한다. 통과된 H^+ 은 Cathode에서 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 와 같은 발생이 일어난다.

[0044] 하기 저농도 H_2O_2 수용액은 0.03 %(pH 6.5)로, 고농도 H_2O_2 수용액은 30 %(pH 2.5)으로 조절하여 수행하였다.

[0046] <실시예 2> VOC 흡착 테스트

[0047] 천연 철을 함유하는 활성탄 분말(0.5g)을 미니 컬럼으로 사용되는 투명한 튜브(h=3.2 cm)에 넣고, 튜브의 상단과 하단에는 스태틱 믹서(static)로 고정하였다. 먼저, 활성탄의 최대 벤젠 흡착능을 확인하기 위해 벤젠 가스

(100 ppmv)를 2 L min^{-1} 의 유속으로 컬럼에 주입하여 활성탄 층과 벤젠 가스를 0.001 초 동안 반응시켰다. 벤젠 분해와 H_2O_2 농도 사이의 상관관계를 조사하기 위해 DI water와 저농도 및 고농도 H_2O_2 용액을 벤젠이 흡착된 활성탄 분말로 채워진 컬럼에서 2 시간 동안 24 mL min^{-1} 의 유속으로 순환시켰다. 그런 다음 2 L min^{-1} 의 유속으로 컬럼에 공기를 도입하여 활성탄 샘플에서 탈착된 화합물 또는 분해 벤젠 생성물을 제거했다. 이러한 탈이온수와 저농도 및 고농도 H_2O_2 용액을 산화제로 사용하여 흡착, 산화 및 탈착 과정을 포함하는 사이클을 각각 4 회 수행하였다. 도 2는 가스 벤젠 흡착 및 H_2O_2 산화를 위한 순환 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 벤젠 가스의 출력 농도는 6 포트 밸브가 있는 가스 크로마토그래피-화염 이온화 검출기(GC-FID, 컬럼 : Agilent HP-5 (300cm, 0.32mm, 0.25 μm))를 사용하여 5 분마다 자동으로 분석되었다. DI water 및 저농도 및 고농도 H_2O_2 용액으로 처리된 활성탄 분말 샘플로 채워진 컬럼의 흡착 용량을 계산하고, 입력 및 출력 농도를 정규화하여 비교했다.

[0049] <실시예 3> 구조적, 화학적 특성 분석

[0050] DI water와 저농도 및 고농도 H_2O_2 용액으로 처리된 활성탄 분말 샘플의 N_2 흡착 / 탈착은 77K에서 ASAP 2020 흡착 분석기 (Micromeritics, USA)를 사용하여 분석되었다. 분석 전에 모든 샘플은 180분 동안 573K에서 탈가스되었다. 비표면적 및 기공 크기 분포는 상대 압력 범위 0.01-0.3의 데이터로부터 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방정식을 사용하고, 각각 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 적용하여 계산되었다. 샘플의 결정 구조는 $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ 방사원 ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$) 및 니켈 필터와 함께 30kV 및 10mA에서 작동하는 X-선 회절계(XRD, Bruker AXS, D2 Phaser, USA)를 사용하여 확인되었다. 열중량분석(TGA)은 25 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 열 분석기(SDTA851, Mettler Toledo)를 사용하여 $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 의 공기 흐름하에서 수행되었다. 컬럼 (Agilent HP-5MS UI (300cm, 0.32mm, 0.25 μm))과 함께 가스 크로마토그래피-질량 분석 (GC-MS, 7890B-5977A, Agilent Technologies, USA)을 사용하여 H_2O_2 에 의한 벤젠 산화동안 형성된 중간체 및 화합물을 분석하기 위해 이용되었다. X-선 광전자 분광법 (XPS, Thermo Scientific, K-Alpha)은 7.8×10^{-9} torr의 챔버 압력하에서 200 W의 빔 파워 및 1468.8 eV의 Al K_{α} X-선으로 수행되었다.

[0052] <실험예 1> 활성탄의 VOCs 흡착 능력 평가

[0053] 도 4는 1 사이클 동안 측정된 미니 컬럼에 투입된 세정된 활성탄(cleaned-activated carbon)의 벤젠 흡착 용량을 나타낸 것이다.

[0054] 세정된 활성탄의 최대 평균 벤젠 흡착 용량(활성탄 1g 당 벤젠 흡착의 최대량)은 110.74 mg g^{-1} 이며, 이때, 반응 시간은 135 + 15 분이었다.

[0055] 또한, 벤젠이 활성탄에 완전히 흡착된 후, 벤젠이 흡착된 활성탄이 채워진 반응기에 DI water와 저농도 및 고농도의 H_2O_2 용액을 공급한 후 컬럼에 공기를 주입하여 벤젠 분해 생성물 또는 탈착된 화합물을 제거하였다. 이러한 벤젠 흡착, 용액 처리 및 공기 탈착과정은 1 사이클이며, 도 5는 1 사이클 후 활성탄 시료의 흡착 능력을 보여준다.

[0056] 결과적으로, 용액 처리에 따라 활성탄의 벤젠 흡착 능력은 고농도 H_2O_2 (93 %) > 저농도 H_2O_2 (85 %) > DI water (61 %) 순으로 흡착 능력이 높았다.

[0057] 도 6은 DI water와 저농도 및 고농도 H_2O_2 용액으로 처리한 뒤 활성탄 시료의 벤젠 흡착 능력을 사이클별로 비교한 것이다.

[0058] 결과적으로, 세정된 활성탄의 흡착 능력에 비해 탈이온수로 처리한 활성탄 시료의 흡착 능력은 사이클 수가 증가함에 따라 점차 감소하였으나, 과산화수소로 순환한 뒤 첫 번째 사이클에서는 비표면적의 증가로 흡착 능력이 향상되었다. 그러나 고농도의 과산화수소로 순환하였을 경우 두 번째 사이클에서 확인한 감소를 보였다. 이는 pH 2.5의 고농도 H_2O_2 용액의 순환 과정에서 활성탄이 친수성으로 변화되었기 때문으로, 이로 인해 소수성인 벤젠의 흡착 용량을 감소시킨 것으로 판단된다.

[0060] <실험예 2> DI water 및 H₂O₂ 용액으로 처리된 활성탄의 특성 분석

[0061] DI water 및 저농도 및 고농도 H₂O₂ 용액으로 처리된 활성탄 샘플의 비표면적 및 기공 구조를 표 1에 나타냈다.

표 1

Activated carbon	Cycle	BET surface area ^a (m ² g ⁻¹)	Meso surface area ^a (m ² g ⁻¹)	Micro surface area ^b (m ² g ⁻¹)	Micro pore volume ^c (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter ^d (nm)
Raw	—	682	212	470	0.23	2.06
Pure water reaction	1	675	176	499	0.23	2.06
Low conc. H ₂ O ₂ oxidation	1	714	190	524	0.25	2.05
Low conc. H ₂ O ₂ oxidation	3	681	184	497	0.23	2.06
High conc. H ₂ O ₂ oxidation	1	743	203	539	0.26	2.05
High conc. H ₂ O ₂ oxidation	3	775	238	537	0.25	2.05

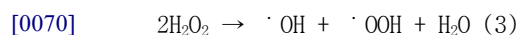
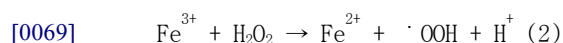
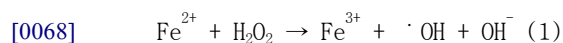
[0062]

[0063] (a: BET 방정식을 이용하여 계산됨. b: t-plot 방정식을 이용하여 계산됨. c: N₂ 흡착-탈착 등온선으로부터 계산됨. d: BJH 탈착 branch로부터 계산됨.)

[0065] 첫 번째 사이클에서 탈이온수로 처리 한 샘플에 비해 H₂O₂ 용액으로 처리한 샘플의 표면적은 증가한 반면, 기공 직경은 2.0 nm로 유지되었다. 또한, 고농도 H₂O₂ 용액으로 처리한 후 활성탄 시료의 비표면적은 2 차 및 3 차 사이클 후에 증가했는데, 이는 강산성 또는 강알칼리성 용액으로 화학 처리하면 초미세 기공이 형성되고, 이로 인해 비표면적이 증가한 것으로 판단된다.

[0066] 도 7은 DI water 및 저농도 및 고농도 H₂O₂ 용액으로 처리된 활성탄 샘플의 XRD 패턴을 나타냈다.

[0067] 모든 샘플에서 탄소 결정 구조의 (002) 및 (100) 면에 해당하는 ~25° 및 ~45° 에서 넓은 주요 특성 피크를 보여주었다. 또한, 탄소 형성을 촉매하는 Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄와 같은 Fe 관련상의 피크가 관찰되었다. Fe은 펜톤 (Fenton) 반응에 참여하여 H₂O₂의 불균화 반응을 통해 두 가지 다른 산소 라디칼 종(·OH 및 ·OOH)을 생성한다. 자유 라디칼은 벤젠을 페놀 또는 기타 산화 생성물로 전환시킬 수 있기 때문에, 자연적인 Fe을 함유하는 활성탄에 흡착된 벤젠은 H₂O₂ 용액으로 처리하는 동안 Fenton 반응을 통해 하이드록실화 되거나 산화될 수 있다 (eqn (1) - (3)).



[0072] 도 8은 순수 활성탄(Raw AC)과 DI water 및 저농도 및 고농도 H₂O₂ 용액으로 처리된 활성탄 샘플의 TGA 곡선을 나타낸다.

[0073] 순수 활성탄(Raw AC) 샘플의 경우 표면과 기공에서 물 분자의 증발에 의해 80℃ 및 300℃에서 각각 1 % 및 4 %의 중량 손실이 발생했다(도 8 (b)). 벤젠 흡착량이 최대인 활성탄 샘플의 경우 300℃까지 15 %의 중량 감소가 관찰되었다. 앞서 측정된 바와 같이 사용된 활성탄의 최대 벤젠 흡착량은 110.74 mg g⁻¹로, 이는 활성탄 총 중량의 10 %에 해당한다. 따라서 15 %의 무게 손실은 흡착된 벤젠 (10 %)과 물 분자 (4 %)의 합이 될 수 있다. 또한, 저농도 H₂O₂ 용액으로 처리된 활성탄 샘플의 중량 손실은 80℃ (1 %)에서 약간의 수분 증발과 >80℃에서 벤젠의 증발로 인해 발생하였다. 저농도 H₂O₂ 용액으로 처리된 활성탄 샘플과 비교하여, 고농도 H₂O₂ 용액으로 처리된 활성탄 샘플은 80℃에서 ~3 %의 중량 손실을 보였으며, 이는 활성탄 샘플의 소수성에서 친수성로의 부분

전이를 의미한다.

[0074] 따라서 고농도 H_2O_2 용액으로 처리한 활성탄 샘플은 저농도 H_2O_2 용액보다 비표면적은 더 높지만, 촉매의 친수성이 높아지기 때문에 결과적으로 고농도 H_2O_2 로 처리된 활성탄 샘플의 벤젠 흡착능은 감소함을 확인하였다.

[0075] 도 9는 DI water 및 H_2O_2 용액으로 처리하기 전과 후에 활성탄 샘플의 XPS C 1s 및 Fe 2p 스펙트럼을 나타낸다. 특히, 석탄을 탄소원으로하여 제조한 활성탄 샘플의 화학적 상태와 Fe의 존재를 코코넛을 탄소원으로하여 제조한 활성탄 샘플과 비교하였다. C 1s 스펙트럼에서 모든 샘플은 각각 흑연 탄소(C-C), 탄화수소(C-H) 및 하이드록실(C-OH)에 해당하는 282.8, 286.0 및 286.6 eV에서 XPS 특성 피크를 나타냈다. 그러나 코코넛으로 제조된 활성탄과 달리 석탄으로 제조된 활성탄 샘플에는 주로 Fe_3O_4 및 Fe_3O_4/Fe_2O_3 에서 생성되는 Fe^{2+} (708.4eV) 및 Fe^{3+} (711.3eV) 관련 피크가 확인되었다. 이는, H_2O_2 용액으로 처리하는 동안 Fenton 반응이 일어나고 있음을 보여주는 것이다.

[0077] <실험예 3> 벤젠 분해(decomposition)

[0078] Fenton 반응에서 Fe 관련 상과 H_2O_2 는 H_2O_2 의 불균형을 통해 두 개의 산소 라디칼 종을 생성할 수 있다. 따라서 H_2O_2 용액으로 처리하는 동안 천연 Fe 함유 활성탄 샘플에 흡착된 벤젠은 수산화되거나 산화되어 페놀 또는 기타 산화 생성물로 변환할 수 있다.

[0079] DI water (pH = 7.0), 저농도 H_2O_2 용액(pH = 6.5) 및 고농도 H_2O_2 용액(pH = 2.5)으로 처리된 활성탄 샘플에 흡착된 중간체는 GC-MS를 사용하여 분석되었다.

[0080] 또한, 벤젠의 전환은 GC-FID 데이터에서 다음 식으로 결정되었다.

[0081]
$$[\text{벤젠 흡착량}(\text{mg g}^{-1}) - \text{벤젠 탈착량}(\text{mg g}^{-1})] / \text{벤젠 흡착량}(\text{mg g}^{-1}) \times 100(\%)$$

[0083] DI water와 저농도 및 고농도 H_2O_2 용액 처리 후 벤젠의 전환 값은 각각 70.1 %, 84.4 %, 78.2 % 이었다.

[0084] 저농도 H_2O_2 용액을 사용한 후, 글리옥실산(68.8 %), 옥살산(7.9 %), 페놀(1.6 %), 말론산(13.3 %), 피로카테콜(3.5 %)과 같은 중간체가 관찰되었다. 또한, 고농도 H_2O_2 용액 처리 후, 포름산 (19.2 %), 아세트산 (19.4 %)과 같은 중간체가 주로 검출되었으며, H_2O_2 농도가 증가함에 따라 벤젠의 산화 분해에 의해 형성된 중간체의 수와 분자량이 동시에 감소했다. 또한, DI water 처리를 통한 벤젠의 산화 분해 후에도 글리옥실산, 옥살산, 말론산, p-벤조퀴논, 푸마르산, 말레산과 같은 다양한 중간체가 관찰되었다.

[0085] 이는, 활성탄과 DI water 또는 H_2O_2 용액과의 반응에서 발생하는 열에 의해 벤젠이 다양한 중간체로 분해될 수 있음을 보여준다.

[0086] 따라서, 자연적인 Fe 함유 활성탄과 H_2O_2 의 존재하에서의 Fenton 반응은 Fenton 반응 중에 생성된 $\cdot OH$, $\cdot OOH$ 라디칼로 인해 벤젠의 보다 효율적인 분해를 유도할 수 있음을 확인하였다.

[0088] 결과적으로, 본 발명은 석탄계 활성탄에서 VOCs를 흡착시키고, 여기에 자체적으로 생산되는 산화제인 과산화수소를 도입하여 흡착된 VOCs를 산화, 제거할 수 있으며, 이와 동시에 활성탄을 재생하여 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0089] 또한, 상기 석탄계 활성탄을 과산화수소로 재생시켰을 때, 활성탄에 포함된 철에 의해 과산화수소와의 Fenton 반응을 일으켜, 라디칼 종인 $\cdot OH$, $\cdot OOH$ 를 생성하여 벤젠과 같은 휘발성 유기 화합물을 더 효과적으로 산화시킬 수 있으며, 생성되는 물은 다시 과산화수소 생성을 위해 재생될 수 있고, 활성탄의 비표면적을 향상시켜 활성탄을 재사용할수록 벤젠의 흡착능 또한 향상될 수 있음을 확인하였다.

부호의 설명

[0090]

10: 휘발성 유기 화합물의 분해 순환 시스템

1: 휘발성 유기 화합물 2: 배출관

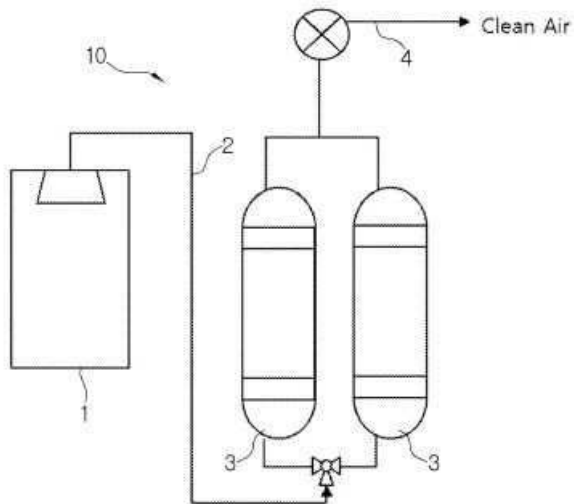
3: 반응기 4: 과산화수소 발생기

5: 이동관 6: 토출관

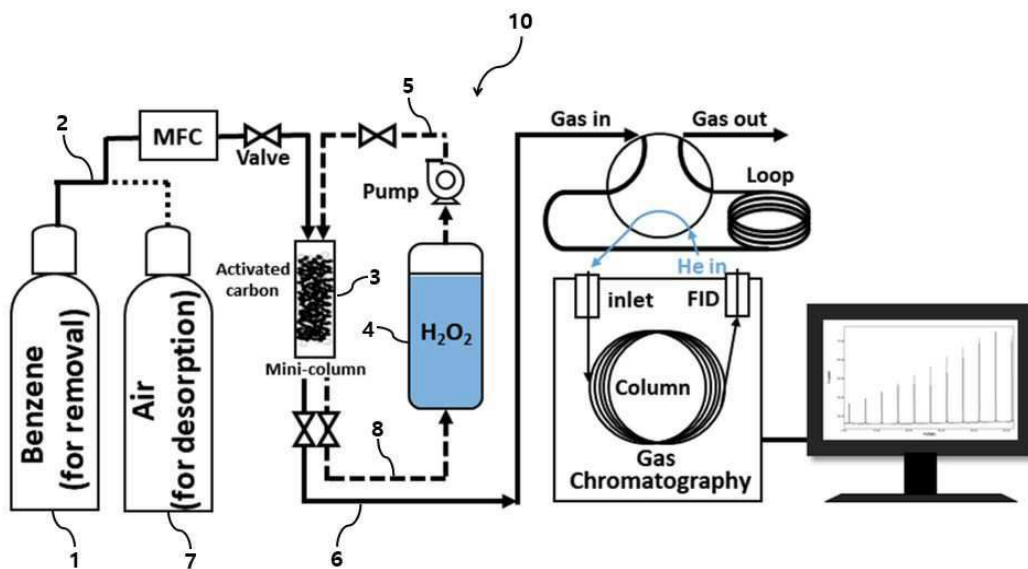
7: 공기 발생원 8: 물 재생관

도면

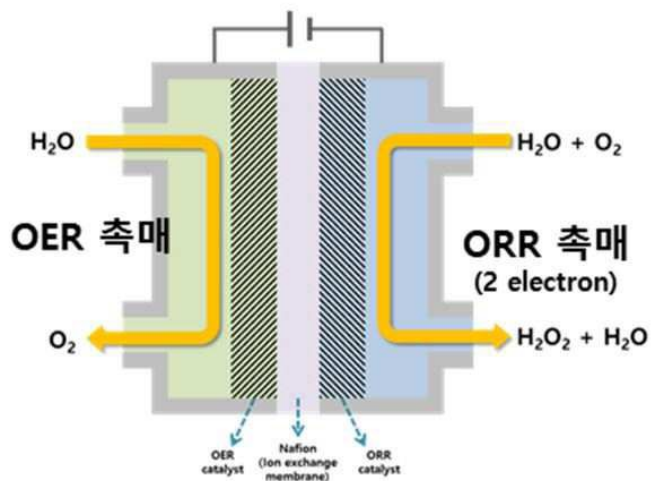
도면1



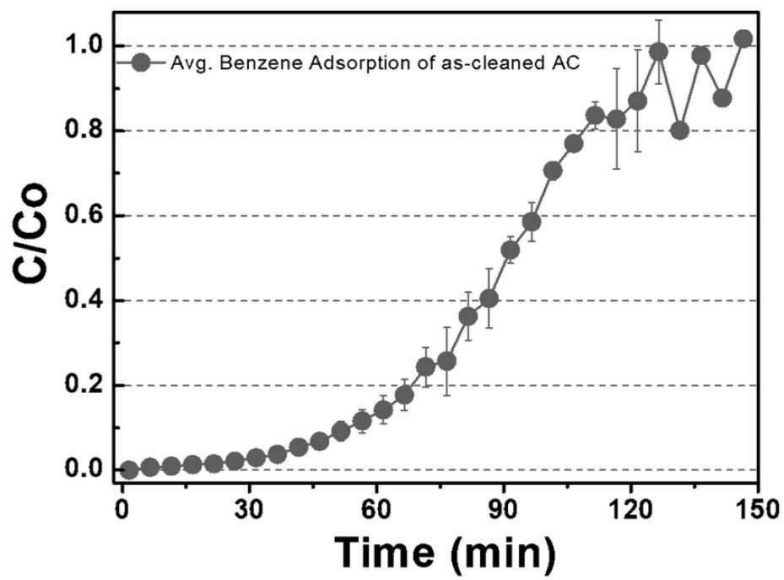
도면2



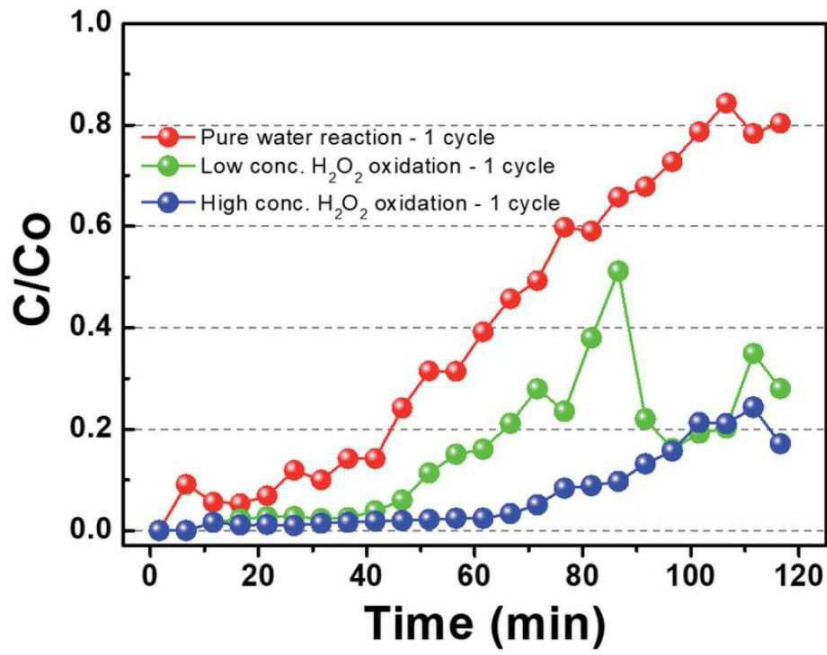
도면3



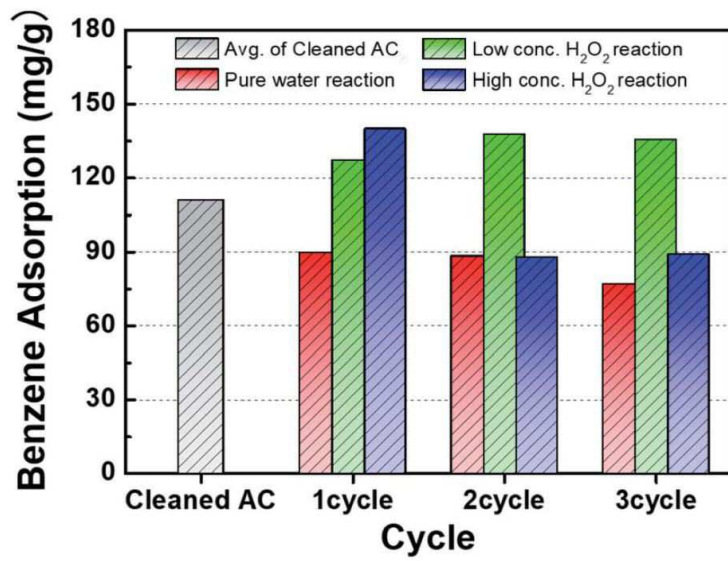
도면4



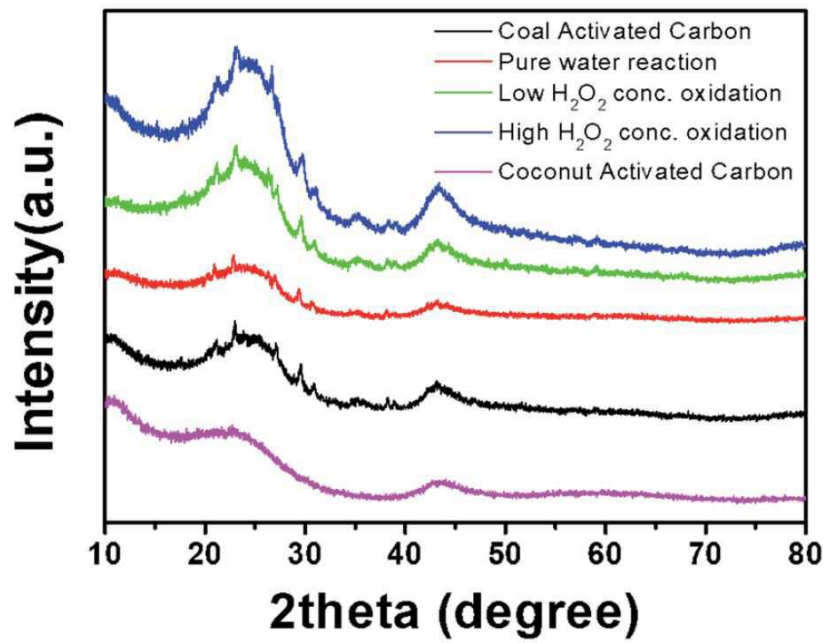
도면5



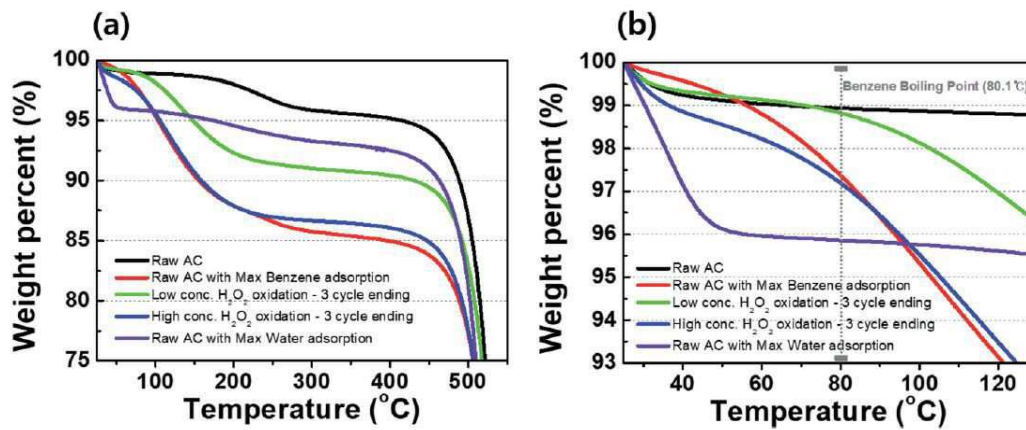
도면6



도면7



도면8



도면9

